

**Versuche zur Darstellung
von 1,3,5,7-Tetramethoxy-4,8-dihydro-s-hydrindacen**

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Gerhard Hohmann
aus Berlin

Marburg 1966

Kleinoffsetdruck: Görich & Weiershäuser, Marburg

Versuche zur Darstellung von 1,3,5,7-Tetramethoxy-4,8-dihydro-s-hydrindacen



Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Gerhard Hohmann

aus Berlin

Marburg 1966



Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-
Universität Marburg/Lahn als Dissertation angenommen
am : 26. 10. 1966

Tag der mündlichen Prüfung : 7. 12. 1966

Berichterstatter : Prof. Dr. H. Musso

Mitberichterstatter : Prof. Dr. K. Dimroth

Diese Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Marburg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Musso in der Zeit von Juli 1965 bis September 1966 angefertigt.

Herrn Prof. Dr. H. Musso danke ich für die Themenstellung, die wertvollen Ratschläge und die Unterstützung meiner Arbeit.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
A. THEORETISCHER TEIL	
I. Einleitung	1
II. Darstellung von s-Hydrindacen-tetraon-(1,3,5,7)	3
a) Übersicht über die Methoden zur Darstellung von Indandion-(1,3)	3
b) Vergebliche Versuche zur Darstellung von s-Hydrindacen-tetraon-(1,3,5,7)	6
c) Darstellung von s-Hydrindacen-tetraon-(1,3,5,7)	8
III. Die Reduktionsprodukte des s-Hydrindacen-tetraons-(1,3,5,7)	13
a) Die Reduktionsprodukte des Indandions-(1,3)	13
b) Die Reduktionsprodukte des s-Hydrindacen-tetraons-(1,3,5,7)	18
IV. Darstellung von 1,3,5,7-Tetramethoxy-s-hydrindacen	25
a) Darstellung von 1,3-Dimethoxy-indan	25
b) Darstellung von 1,3,5,7-Tetramethoxy-s-hydrindacen	26
V. BIRCH-Reduktion von 1,3,5,7-Tetramethoxy-s-hydrindacen	26
a) BIRCH-Reduktion von 1,3-Dimethoxy-indan	26
b) BIRCH-Reduktion von 1,3,5,7-Tetramethoxy-s-hydrindacen	27
B. ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE	29
C. EXPERIMENTELLER TEIL	31
D. LITERATURVERZEICHNIS	49

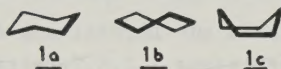


Digitized by the Internet Archive
in 2026

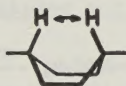
A THEORETISCHER TEIL

I. Einleitung

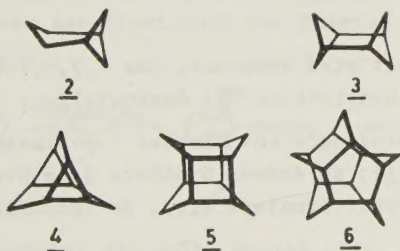
Von den drei Konformationen des Cyclohexans (1), Sesselform (1a), Twistform (1b) und Bootform (1c), ist die Sesselform die energieärmste und die Bootform die energetisch ungünstigste Konformation.



Im flüssigen Zustand und im Gaszustand wandeln sich die drei Konformationen dauernd sehr schnell ineinander um. Will man daher die Wechselwirkung cis-ständiger Wasserstoffatome am Bug und am Heck eines Cyclohexanbootes



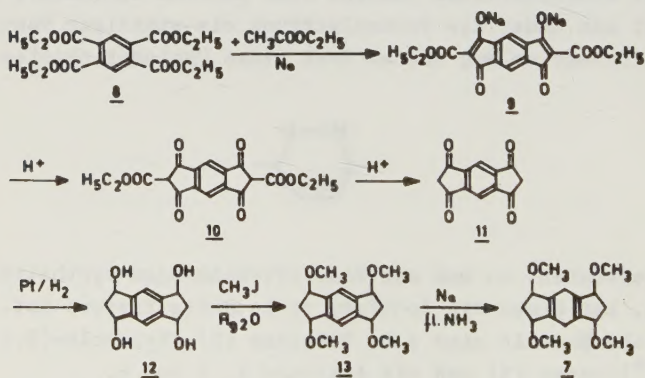
untersuchen, so muß man Modellverbindungen synthetisieren, bei denen die Bootform vollständig fixiert ist. Solche Modelle sind z.B. Norpinan (2), Tricyclo-(3,1,1,1^{2,4})-octan (3) und die Asterane 4, 5 und 6.



Bei den Asteranen ist der Abstand der interessierenden Wasserstoffatome durch den symmetrischen Bau der Moleküle genau festgelegt; er sinkt von 3,2 Å im Tri-asteran (4) über 2,4 Å im Tetra-asteran (5) auf 1,8 Å im Penta-asteran (6) ab ¹⁾.

Während es vor kurzem gelungen ist, Norpinan (2) ²⁾, Tri-asteran (4) ³⁾ und Tetramethyl-Derivate des Tetra-asterans (5) ³⁾ darzustellen, ist die Synthese des Penta-asterans (6) bisher noch nicht beschrieben worden.

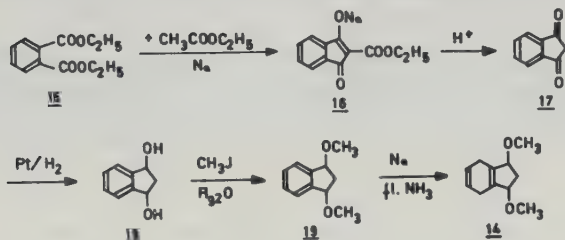
Im Rahmen von Versuchen zur Darstellung dieses Penta-asterans ist die Verbindung 1,3,5,7-Tetramethoxy-4,8-dihydro-s-hydrindacen (7) von Interesse, die auf folgendem Wege zugänglich sein sollte :



In dieser Arbeit wird versucht, das 1,3,5,7-Tetramethoxy-4,8-dihydro-s-hydrindacen (7) darzustellen.

Als Modellverbindung dient hierbei 1,3-Dimethoxy-4,7-dihydro-indan (14), an dessen Synthese jede Stufe zum Aufbau von 7 zunächst studiert wird, da Indandion-(1,3) (17)

leichter und in besserer Ausbeute zugänglich ist :

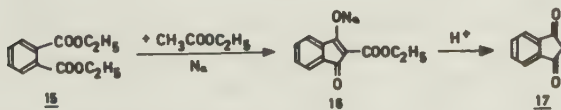


II. Darstellung von s-Hydrindacen-tetraon-(1,3,5,7) (11)

a) Übersicht über die Methoden zur Darstellung von Indandion-(1,3) (17)

Bei der Synthese von Indandion-(1,3) geht man in der Regel von Derivaten der o-Phthalsäure aus, die durch Kondensationsreaktionen in Derivate des Indandions-(1,3) übergeführt werden.

So gelang bereits im Jahre 1887 W. WISLICENUS die Darstellung von Indandion-(1,3) durch doppelte Esterkondensation von Phthalsäurediäthylester (15) mit Essigsäureäthylester unter der Einwirkung von Natrium⁴⁻⁶⁾:

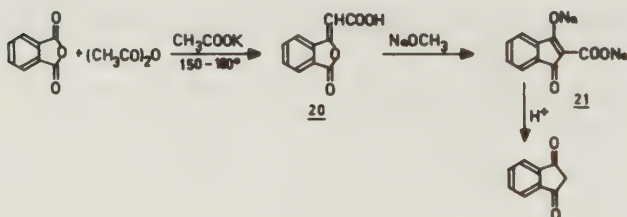


Es entsteht zunächst das gelbe Enolat (16), das beim

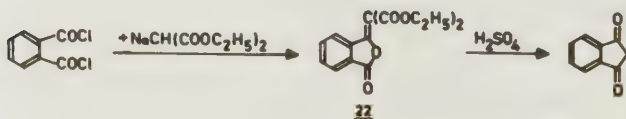
Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure über die β -Ketosäure unter Decarboxylierung in das Indandion-(1,3) übergeht.

In der Folgezeit gelang es, durch Veränderung der Bedingungen bei der Esterkondensation und bei der Decarboxylierung die Ausbeute und die Qualität der erhaltenen Produkte zu verbessern ⁷⁻¹⁰).

Einen anderen Weg zur Darstellung von Indandion-(1,3) fanden 1893 S. GABRIEL und A. NEUMANN ¹¹⁾. Durch eine PERKIN-Kondensation von Phthalsäureanhydrid und Essigsäureanhydrid mit Kaliumacetat als Katalysator stellten sie Phthalylessigsäure (20) dar, die durch Behandlung mit Natriummethylat in das Di-Natriumsalz der 1,3-Dioxoindan-2-carbonsäure (21) übergeht. Beim Ansäuern dieser Verbindung entsteht Indandion-(1,3)



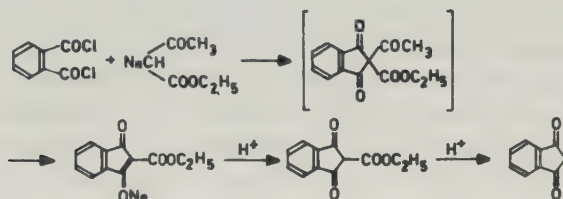
J. SUSZKO und L. WOJCINSKI stellten 1936 Indandion-(1,3) durch Behandlung von Phthalylmalonester (22) mit konzentrierter Schwefelsäure dar ¹²⁾ :



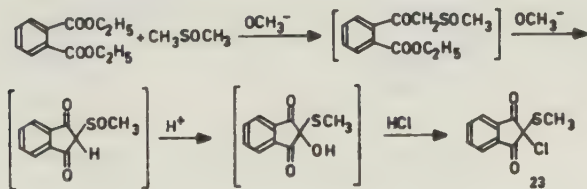
Der Phthalylmalonester (22), der bei tiefen Temperaturen

gegen konzentrierte Schwefelsäure ziemlich beständig ist, lagert sich bei 80°C in konzentrierter Schwefelsäure unter Gasentwicklung in das Indandion-(1,3) um.

Nach P. RUGGLI und CH. ZICKENDRAHT läßt sich Indandion durch Kondensation von Phthalsäuredichlorid mit Natriumacetessigester und nachfolgendem Ansäuern der Lösung darstellen ¹³⁾ :



H. D. BECKER und G. A. RUSSEL fanden, daß durch Kondensation von Phthalsäurediäthylester mit Dimethylsulfoxid in Gegenwart von Natriummethylat ein Derivat des Indandions-(1,3), das 2-Chloro-2-methylmercapto-indandion-(1,3) (23) entsteht ¹⁴⁾ :

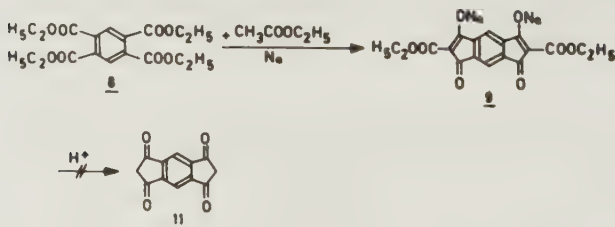


Weiterhin gelingt die Darstellung von Indandion-(1,3) nach J. SCHMIDT ¹⁵⁾ und L. WOLF ¹⁶⁾ durch Zersetzung von Naphthochinon und nach H. LINDEMANN und A. PABST durch Umwandlung von Indenon-(1) ¹⁷⁾.

b) Vergebliche Versuche zur Darstellung von
s-Hydrindacen-tetraon-(1,3,5,7) (11)

Obwohl das Indandion-(1,3) (17) schon sehr lange bekannt und auf verschiedenen Wegen leicht zugänglich ist, blieb die analoge Verbindung, das s-Hydrindacen-tetraon-(1,3,5,7) (11) lange Zeit unbekannt. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, diese Verbindung in Analogie zu den Synthesen des Indandion-(1,3) darzustellen.

So versuchte schon F. EPHRAIM ¹⁸⁾ im Jahre 1901 s-Hydrindacen-tetraon-(1,3,5,7) (11) in Analogie zu der Indandion-Synthese von W. WISLICENUS durch Esterkondensation von Pyromellitsäuretetraäthylester mit Essigsäureäthylester unter der Einwirkung von Natrium darzustellen. Es gelang ihm zwar, das der Verbindung 16 analoge rote Di-Natriumsalz des s-Hydrindacen-1,3,5,7-tetraoxo-2,6-dicarbonensäureäthylesters (9) zu erhalten, beim Erwärmen dieses Salzes mit verdünnten Mineralsäuren erhielt er jedoch nicht das gewünschte Produkt :



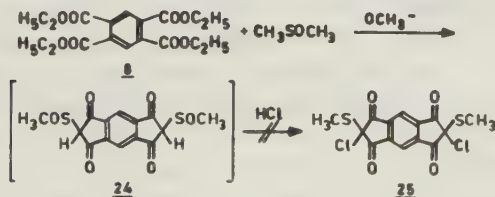
Auch spätere Versuche von J. BRAUN und G. LEMKE ¹⁹⁾ und von R. SEKA, H. SEDLATSCHKE und H. PREISSEKER ²⁰⁾, auf dem gleichen Wege zu dem Tetraketone zu gelangen, schlugen fehl.

I. DAVIES ²¹⁾ versuchte, durch eine PERKIN-Kondensation

von Pyromellitsäure und Essigsäureanhydrid mit Kaliumacetat als Katalysator (in Analogie zu der Indandion-Synthese von S. GABRIEL und A. NEUMANN) und durch eine DOEBNER-Modifikation der KNOEVENAGEL-Kondensation von Pyromellitsäuredianhydrid und Malonsäure in Pyridin mit Piperidin als Katalysator s-Hydrindacen-tetraon-(1,3,5,7) darzustellen. Beide Versuche blieben jedoch erfolglos.

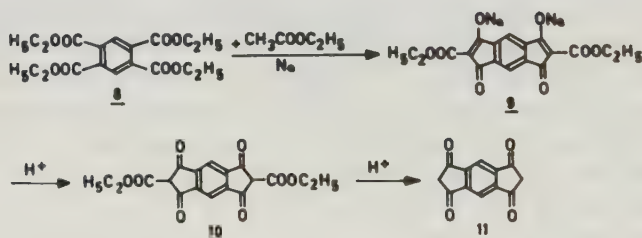
I. DAVIES fand auch, daß bei dem Versuch, s-Hydrindacen-tetraon-(1,3,5,7) in Analogie zu der Indandion-Synthese von J. SUSZKO und L. WOJCINSKI durch eine Kondensation von s-Pyromellitsäuretetrachlorid mit Natriumacetessigester darzustellen, lediglich eine Umlagerung des Ausgangsmaterials unter Bildung eines as-Pyromellitsäuretetrachlorides stattfindet ²¹⁾.

In Analogie zu der Indandion-Synthese von H.D. BECKER und G.A. RUSSEL sollte es gelingen, durch Kondensation von Pyromellitsäuretetraäthylester (8) mit Dimethylsulf-oxid in Gegenwart von Natriummethylat ein Derivat des s-Hydrindacen-tetraons-(1,3,5,7), das 2,6-Dichloro-2,6-dimethylmercapto-1,3,5,7-tetraoxo-s-hydrindacen (25) zu erhalten. Es konnte zwar ein rotes Natrium-Salz, wahrscheinlich das Di-Natriumsalz von 24 isoliert werden, aber bei der Zersetzung dieses Natriumsalzes mit halbkonzentrierter Salzsäure entsteht nicht das gewünschte Produkt ²²⁾ :



c) Darstellung von s-Hydrindacen-tetraon-(1,3,5,7) (11)

Erst im Jahre 1963 beschrieben I. DAVIES ²¹⁾ und O. NEILAND und M. VAVERE ²³⁾ unabhängig voneinander, daß sich die Indandion-Synthese von W. WISLICENUS auf die Darstellung des s-Hydrindacen-tetraons-(1,3,5,7) übertragen läßt :



(Eine genaue Arbeitsvorschrift und eine nähere Charakterisierung des Produktes wurde jedoch bisher von den Autoren nicht veröffentlicht).

Durch Kondensation von Pyromellitsäuretetraäthylester (8) mit Essigsäureäthylester in Gegenwart von Natrium oder Natriummethylat entsteht zunächst das ziegelrote Di-Natriumsalz des s-Hydrindacen-1,3,5,7-tetraoxo-2,6-dicarbonsäureäthylesters (9). Es ist nun nicht möglich, wie es eigentlich in Analogie zu der Indandion-Synthese von WISLICENUS zu erwarten wäre und wie es F. EPHRAIM ¹⁸⁾ vergeblich versuchte, dieses Di-Natriumsalz direkt durch Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren in das Tetraketon zu überführen. Man muß daher den Umweg über den freien Ester (10) gehen. Die Überführung des Di-Natriumsalzes in den freien Ester gelingt sehr glatt, wenn man das Di-Natriumsalz in wässriger Lösung über einen sauren Kationenaustauscher (Lewatit) fließen läßt und die aus dem Kationenaustauscher austretende rote wässrige Lösung durch

Gefriertrocknung eindampft. Der freie Ester (10) bleibt als orangerotes Pulver zurück. Beim Erwärmen des Esters in Eisessig wird dieser verseift und gleichzeitig wird die entstehende β -Ketosäure unter Bildung von s-Hydrindacen-tetraon-(1,3,5,7) (11) decarboxyliert.

Die chemischen und die physikalischen Eigenschaften des s-Hydrindacen-tetraons-(1,3,5,7) sind denen des analogen Indandion-(1,3) sehr ähnlich. Das Infra-Rot-Spektrum zeigt, daß die feste Verbindung, wie das Indandion-(1,3) vollständig in der Ketoform vorliegt ;

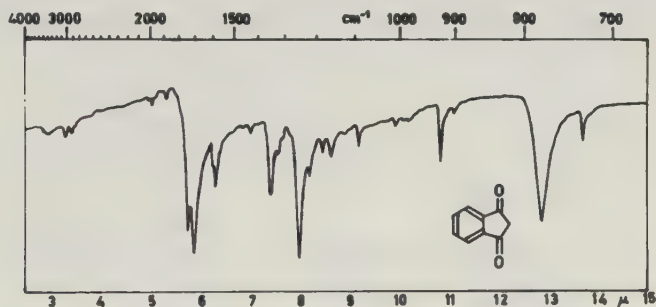


Abb.1: IR-Spektrum von Indandion-(1,3) in KBr

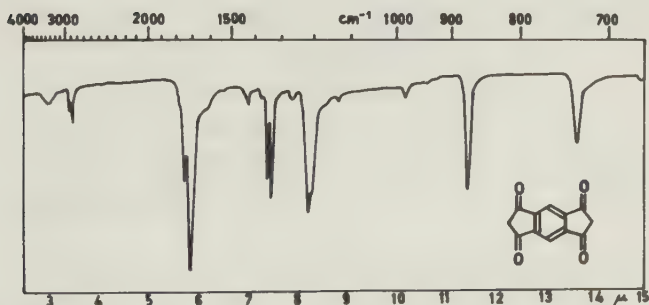


Abb.2: IR-Spektrum von s-Hydrindacen-tetraon-(1,3,5,7) in KBr

Indandion-(1,3) und s-Hydrindacen-tetraon-(1,3,5,7) lösen sich in Basen unter Bildung tiefgelber bzw. tiefvioletter Lösungen. Dies kommt daher, da das Indandion-(1,3) als einbasische Säure ($pK = 7,3$) und das s-Hydrindacen-tetraon-(1,3,5,7) als zweibasische Säure in alkalischer Lösung unter Bildung tiefgefärbter Enolat-Anionen dissoziieren. B. EISTERT hat eine große Zahl trans-fixierter β -Diketone untersucht ²⁴⁻²⁶⁾ und gezeigt, daß in OH-gruppenhaltigen Lösungsmitteln ein pH-abhängiges Gleichgewicht zwischen dem Enol und dem Enolat-Anion besteht. Dies sollte auch für die beiden trans-fixierten β -Diketone Indandion-(1,3) und s-Hydrindacen-tetraon-(1,3,5,7) gelten. Die UV-Spektren beider Ketone zeigen die Abbildungen 3 und 4 :

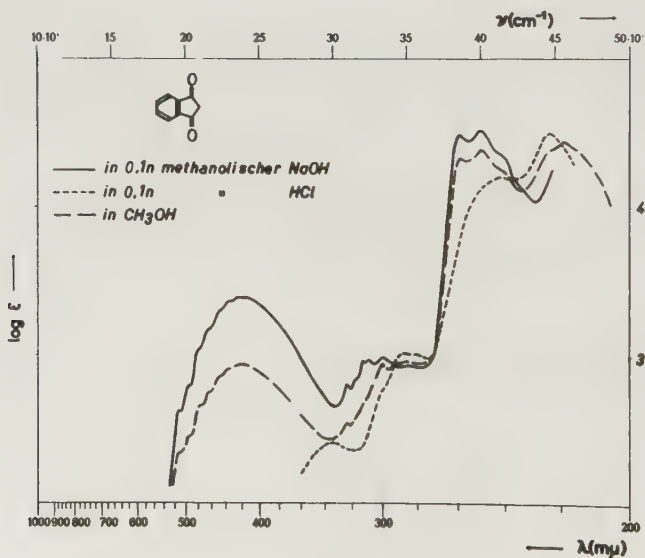


Abb.:3: UV-Spektrum von Indandion-(1,3) in Methanol, 0,1n methanolischer HCl und 0,1n methanolischer NaOH

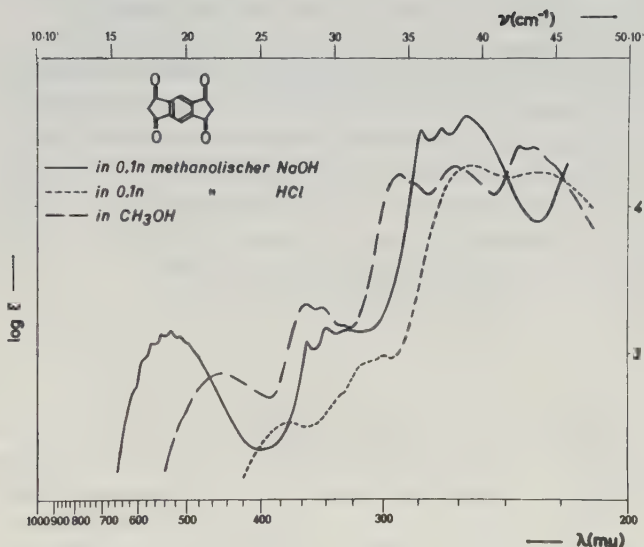


Abb.4: UV-Spektrum von s-Hydrindacentetraon-(1,3,5,7) in Methanol, 0,1n methanolischer HCl und in 0,1n methanolischer NaOH

Die von Indandion-(1,3) bei verschiedenem pH aufgenommenen Kurven (Abb.3) haben gemeinsame isosbestische Punkte, was sich durch ein pH-abhängiges Gleichgewicht zwischen der Enol- und der Enolatform erklären läßt. In der 0,1n methanolischen Natronlauge liegt das Indandion-(1,3) vollständig in der Enolat-Form, in der 0,1n methanolischen Salzsäure in der Enol-Form vor. In reinem Methanol ist das Vorhandensein des Enolat-Anions bereits deutlich zu erkennen (27-29).

Etwas anders liegen die Verhältnisse beim s-Hydrindacentetraon-(1,3,5,7) (Abb.4). Hier liegen zwei pH-abhängige Gleichgewichte vor und zwar einmal zwischen der Enol-Form

und dem Mono-Enolat-Anion und zum anderen zwischen dem Mono- und dem Di-Enolat-Anion, da das Tetraketon eine zweibasische Säure ist, deren beide pK -Werte ($pK_1 = 4,1$ und $pK_2 = 8,2$) sich durch potentiometrische Titration bestimmen lassen (Abb.5). In der 0,1n methanolischen Na-tronlauge liegt das Tetraketon vollständig dissoziiert in der Di-Enolat-Form und in der 0,1n methanolischen Salzsäure in der Enol-Form vor. In reinem Methanol ist kein Di-Enolat-Anion zu sehen, dagegen erkennt man eine recht hohe Konzentration an Mono-Enolat-Anion.

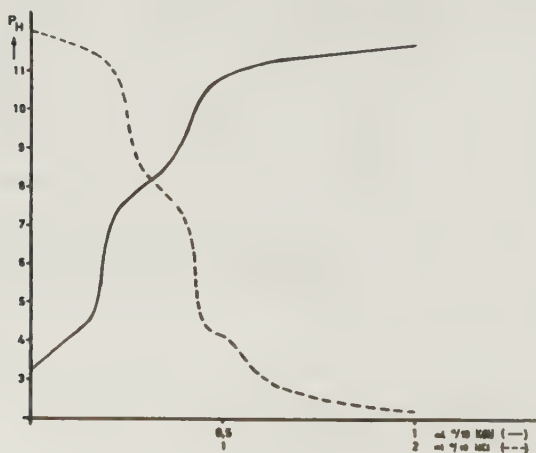


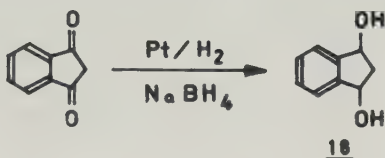
Abb.5: Bestimmung der pK -Werte von s-Hydrindacen-tetraon-(1,3,5,7) durch potentiometrische Titration

- 1.) — 5,8 mg ($2,71 \cdot 10^{-5}$ Mol) s-Hydrindacen-tetraon in 10 ml Methanol/Wasser (1:1) gelöst und mit 0,1n methanolischer KOH (50% Wasser) titriert
- 2.) - - - 5,2 mg ($2,43 \cdot 10^{-5}$ Mol) s-Hydrindacen-tetraon in 6 ml Methanol/Wasser (1:1) gelöst, mit 1ml 0,1n methanolischer KOH (50% Wasser) versetzt und mit 0,1n Salzsäure zurücktitriert

III. Die Reduktionsprodukte des s-Hydrindacen-tetraons- (1,3,5,7) (11)

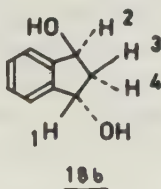
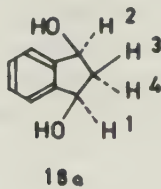
a) Die Reduktionsprodukte des Indandion-(1,3) (17)

Bei der katalytischen Hydrierung von Indandion-(1,3) mit Platin in methanolischer Lösung entsteht Indandiol-(1,3) (18) :



Zu der gleichen Verbindung gelangt man durch Reduktion von Indandion-(1,3) mit Natriumborhydrid in methanolischer Lösung.

Hinsichtlich der sterischen Anordnung der beiden Hydroxyl-Gruppen in 1- und 3-Stellung gibt es zwei Möglichkeiten : die beiden Hydroxyl-Gruppen können sowohl cis (18a) als auch trans (18b) zueinander stehen.



Sowohl bei der katalytischen Hydrierung als auch bei der Reduktion mit Natriumborhydrid entsteht nur ein und das selbe der beiden möglichen Isomeren als Hauptprodukt.

Mit Hilfe der Kernmagnetischen Resonanz-Spektroskopie sollte sich eindeutig zeigen lassen, welche der beiden Strukturen in dem erhaltenen Indandiol-(1,3) vorliegt.

Für das cis-Indandiol-(1,3) (18a) wären die folgenden Signale im NMR-Spektrum zu erwarten :

1. Eine Signalgruppe für die vier aromatischen Protonen.
2. Ein Signal für die beiden Protonen der Hydroxyl-Gruppen.
3. Die Protonen 1 und 2 sind äquivalent. Sie koppeln mit dem Proton 3 unter Bildung eines Dubletts und mit dem Proton 4 ebenfalls unter Bildung eines Dubletts. Beide Dubletts sollten jedoch eine unterschiedliche Kopplungskonstante haben, da das Proton 3 in trans-Stellung zu den Protonen 1 und 2, das Proton 4 jedoch in cis-Stellung zu den Protonen 1 und 2 steht. Man sollte also als Signal für die Protonen 1 und 2 ein doppeltes Dublett mit zwei unterschiedlichen Kopplungskonstanten erwarten.
4. Die Protonen 3 und 4 sind nicht äquivalent. Das Proton 3 koppelt mit den beiden äquivalenten Protonen 1 und 2 unter Bildung eines Triplets. Das Proton 4 koppelt mit den beiden äquivalenten Protonen 1 und 2 ebenfalls unter Bildung eines Triplets. Die beiden Triplets sollten jedoch, da die Kopplung einmal in cis- und einmal in trans-Stellung erfolgt, eine unterschiedliche Kopplungskonstante haben. Da die Protonen 3 und 4 nicht äquivalent sind, müssen sie noch untereinander mit einer relativ großen Kopplungskonstanten koppeln. Jedes Triplett müsste demnach nochmals aufgespalten sein.

Für das trans-Indandiol-(1,3) (18b) wären dagegen die folgenden Signale im NMR-Spektrum zu erwarten :

1. Eine Signalgruppe für die vier aromatischen Protonen.
2. Ein Signal für die beiden Protonen der Hydroxyl-Gruppen.
3. Die Protonen 1 und 2 sind auch bei der Struktur 18b

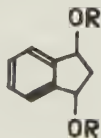
äquivalent. Das Proton 1 koppelt mit dem Proton 3 in cis-Stellung unter Bildung eines Dubletts. Das Proton 2 koppelt mit dem Proton 4 in cis-Stellung ebenfalls unter Bildung eines Dubletts. Da sowohl die Protonen 1 und 2 als auch die Protonen 3 und 4 äquivalent sind, sollten die beiden Dubletts an derselben Stelle liegen. Analog koppeln die Protonen 2 und 3 bzw. 1 und 4 unter Bildung eines Dubletts. Da die Kopplung jetzt aber in trans-Stellung erfolgt, sollte die Kopplungskonstante größer sein.

Als Signal für die Protonen 1 und 2 wäre also ein doppeltes Dublett mit zwei unterschiedlichen Kopplungskonstanten zu erwarten.

4. Die Protonen 3 und 4 sind äquivalent. Jedes von ihnen koppelt mit einem cis-ständigen und einem trans-ständigen Proton unter Bildung eines doppelten Dubletts. Die Protonen 3 und 4 koppeln noch untereinander, da sie jedoch äquivalent sind, erfolgt keine Aufspaltung der Signale.

Als Signal für die Protonen 3 und 4 sollte man also ein doppeltes Dublett mit zwei unterschiedlichen Kopplungskonstanten erwarten, d.h. ein ähnliches Signal wie für die Protonen 1 und 2.

Da sich das Indandiol-(1,3) in den für NMR-Spektroskopie verwendbaren Lösungsmitteln nur schwer löst, wurden die NMR-Spektren dreier Derivate, des 1,3-Dibenzoyloxy-indans (26), des 1,3-Diacetoxy-indans (27) und des 1,3-Dimethoxy-indans (19) aufgenommen.



26 $R = \text{COC}_6\text{H}_5$

27 $R = \text{COCH}_3$

19 $R = \text{CH}_3$

Das NMR-Spektrum des 1,3-Dibenzoyloxy-indans (26) in Tetrachlorkohlenstoff zeigt vier Signalgruppen im Verhältnis 14:2:1:1 (Abb.6) :

1. Eine Signalgruppe zwischen 7,3 und 8,1 ppm mit der Intensität 14, die durch die vierzehn aromatischen Protonen hervorgerufen wird.
2. Ein doppeltes Dublett mit der Intensität 2 bei 6,4 ppm mit den Kopplungskonstanten $J = 4$ Hz und $J = 7$ Hz, das durch Kopplung der beiden äquivalenten Protonen 1 und 2 mit dem trans-ständigen Proton 3 ($J = 7$ Hz) und dem cis-ständigen Proton 4 ($J = 4$ Hz) entsteht.
3. Ein Signal, bestehend aus fünf Linien, mit der Intensität 1 bei 3,23 ppm. Dieses Signal kann man sich durch Überlagerung der sechs Linien eines aufgespaltenen Triplets entstanden denken, das durch Kopplung des Protons 3 mit den beiden trans-ständigen, äquivalenten Protonen 1 und 2 ($J = 7$ Hz) und Aufspaltung des dabei entstandenen Triplets durch Kopplung des Protons 3 mit dem nicht äquivalenten geminalen Proton 4 ($J = 15$ Hz) entsteht.
4. Zwei Triplets mit der Intensität 1 bei 2,34 ppm, die durch Kopplung des Protons 4 mit den beiden cis-ständigen, äquivalenten Protonen 1 und 2 ($J = 4$ Hz) und Aufspaltung des dabei entstandenen Triplets durch Kopplung des Protons 4 mit dem nicht äquivalenten geminalen Proton 3 ($J = 15$ Hz) entstehen.

Das NMR-Spektrum des 1,3-Diacetoxy-indans (27) in Tetrachlorkohlenstoff zeigt vier Signalgruppen im Verhältnis 4:2:1:7 (Abb.7), die analog zu deuten sind. Dabei überlagert jedoch das Singulett der sechs Methylprotonen der Acetoxy-Gruppen bei 2,03 ppm das aufgespaltene Triplet des Protons 4.

Das NMR-Spektrum des 1,3-Dimethoxy-indans (19) in

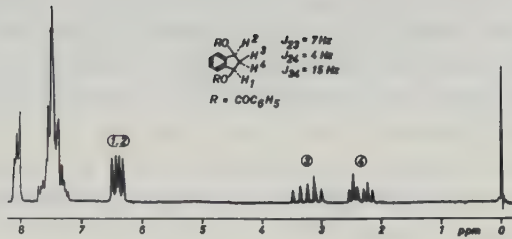


Abb.6: NMR-Spektrum des 1,3-Dibenzoyloxy-indans (26) in Tetrachlorkohlenstoff

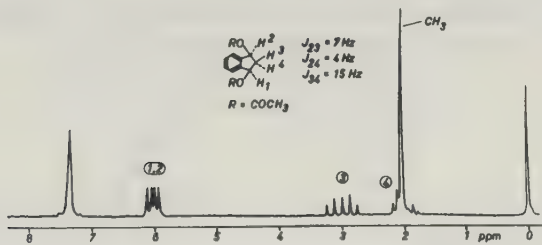


Abb.7: NMR-Spektrum des 1,3-Diacetoxy-indans (27) in Tetrachlorkohlenstoff

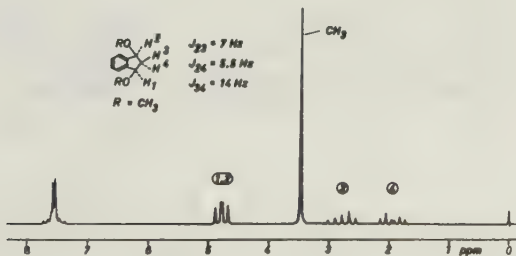


Abb.8: NMR-Spektrum des 1,3-Dimethoxy-indans (19) in Deuterochloroform

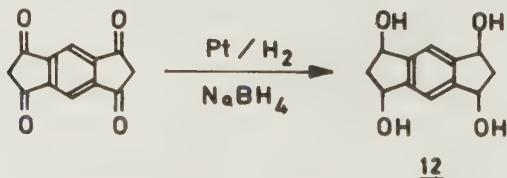
Deuterochloroform zeigt fünf Signalgruppen im Verhältnis 4:2:6:1:1 (Abb.8), die sich, abgesehen von dem Singulett für die sechs Methylprotonen der beiden Methoxy-Gruppen bei 3,47 ppm, wie beim 1,3-Dibenzoyloxy-indan (Abb.6) zuordnen lassen.

Auf Grund der NMR-Spektren des 1,3-Dibenzoyloxy-indans (26), des 1,3-Diacetoxy-indans (27) und des 1,3-Dimethoxy-indans (19) muß von den beiden Strukturen 18a und 18b die Struktur 18a, bei der die beiden Hydroxyl-Gruppen in cis-Stellung zueinander angeordnet sind, für das erhaltene Indandiol-(1,3) die richtige sein.

Alle Versuche, aus den Mutterlaugen das trans-Isomere 18b zu isolieren, sind erfolglos geblieben.

b) Die Reduktionsprodukte des s-Hydrindacen-tetraons-(1,3,5,7) (11)

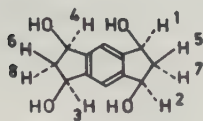
Bei der katalytischen Hydrierung von s-Hydrindacen-tetraon-(1,3,5,7) (11) mit Platin in methanolischer Lösung entsteht 1,3,5,7-Tetrahydroxy-s-hydrindacen (12) :



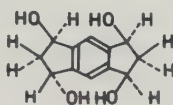
Die gleiche Verbindung entsteht bei der Reduktion von s-Hydrindacen-tetraon mit Natriumborhydrid in methanolischer Lösung.

Hinsichtlich der sterischen Anordnung der vier Hydroxyl-Gruppen in 1-, 3-, 5- und 7-Stellung des 1,3,5,7-Tetrahydroxy-s-hydrindacens (12) gibt es fünf verschiedene Möglichkeiten :

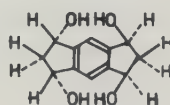
Die vier Hydroxyl-Gruppen können sowohl cis-syn-cis (12a), trans-cis (12b), cis-anti-cis (12c), trans-syn-trans (12d) als auch trans-anti-trans (12e) zueinander stehen.



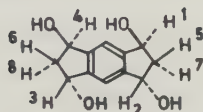
12a



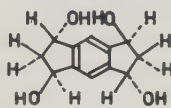
12b



12c



12d



12e

Sowohl bei der katalytischen Hydrierung als auch bei der Reduktion mit Natriumborhydrid konnte nur eines der fünf möglichen Isomeren als Hauptprodukt isoliert werden.

Mit Hilfe der Kernmagnetischen Resonanz-Spektroskopie sollte sich auch hier zeigen lassen, welche der Strukturen 12a - 12e für das erhaltene 1,3,5,7-Tetrahydroxy-s-hydrindacen die richtige ist.

Für die cis-syn-cis-Verbindung (12a) wären die folgenden Signale im NMR-Spektrum zu erwarten :

1. Ein Signal für die beiden aromatischen Protonen.
2. Ein Signal für die vier Protonen der Hydroxyl-Gruppen.
3. Die Protonen 1, 2, 3 und 4 sind äquivalent.

Die Protonen 1 und 2 koppeln mit dem Proton 5 in trans-Stellung unter Bildung eines Dubletts. Das gleiche Dublett entsteht durch Kopplung der Protonen 3 und 4 mit dem trans-ständigen Proton 6.

Die Protonen 1 und 2 koppeln mit dem Proton 7 in cis-Stellung unter Bildung eines Dubletts. Das gleiche Dublett entsteht durch Kopplung der Protonen 3 und 4 mit dem cis-ständigen Proton 8.

Beide Dubletts müssen sich in ihrer Kopplungskonstanten unterscheiden, da die Kopplung einmal in cis- und einmal in trans-Stellung erfolgt.

Man erwartet also als Signal für die Protonen 1, 2, 3 und 4 ein doppeltes Dublett mit zwei unterschiedlichen Kopplungskonstanten.

4. Die Protonen 5 und 6 sind äquivalent, ebenso die Protonen 7 und 8. Die Protonen 5 und 7 sind nicht äquivalent, die Protonen 6 und 8 ebenfalls nicht.

Das Proton 5 koppelt mit den beiden trans-ständigen, äquivalenten Protonen 1 und 2 unter Bildung eines Triplets. Das gleiche Triplet entsteht durch Kopplung des Protons 6 mit den beiden trans-ständigen, äquivalenten Protonen 3 und 4.

Da die geminalen Protonen 5 und 7 bzw. 6 und 8 noch untereinander koppeln und nicht äquivalent sind, wird das erwartete Triplet noch einmal aufgespalten.

Man sollte also als Signal für die Protonen 5 und 6 ein aufgespaltenes Triplet erwarten.

Das Proton 7 koppelt mit den beiden cis-ständigen, äquivalenten Protonen 1 und 2 unter Bildung eines Triplets. Das gleiche Triplet entsteht durch Kopplung des Protons 8 mit den beiden cis-ständigen, äquivalenten Protonen 3 und 4.

Da die geminalen Protonen 5 und 7 bzw. 6 und 8 noch untereinander koppeln und nicht äquivalent sind, sollte auch dieses Triplet noch einmal aufgespalten werden.

Man sollte also als Signal für die Protonen 7 und 8 ebenfalls ein aufgespaltenes Triplett erwarten. Die Triplets für die Protonen 5 und 6 bzw. 7 und 8 sollten jedoch eine unterschiedliche Kopplungskonstante besitzen, da die Kopplung einmal in trans-Stellung und einmal in cis-Stellung erfolgt.

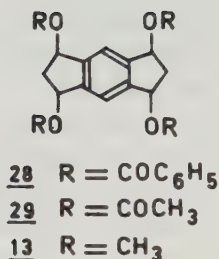
Man erwartet also, falls die cis-syn-cis-Struktur (12a) für das erhaltene 1,3,5,7-Tetrahydroxy-s-hydrindacen richtig ist, ein NMR-Spektrum, das einen ähnlichen Aufbau besitzt wie das NMR-Spektrum des Indandiol-(1,3) der cis-Struktur 18a (S. 14).

Das gleiche NMR-Spektrum wie für die cis-syn-cis-Verbindung (12a) muß man auch für die cis-anti-cis-Verbindung (12c) erwarten.

Falls das 1,3,5,7-Tetrahydroxy-s-hydrindacen in der trans-syn-trans-Struktur (12d) oder in der trans-anti-trans-Struktur (12e) vorliegt, sollte man ein NMR-Spektrum erwarten, wie es für das trans-Indandiol-(1,3) auf Seite 14 besprochen wurde.

Für den Fall, daß für das 1,3,5,7-Tetrahydroxy-s-hydrindacen die cis-trans-Struktur (12b) zutrifft, erwartet man ein NMR-Spektrum, das sowohl die Signale der cis-syn-cis-Struktur (12a) als auch die Signale der trans-syn-trans-Struktur (12d) enthalten sollte.

Da sich das 1,3,5,7-Tetrahydroxy-s-hydrindacen in den für Kernmagnetische Resonanz-Spektroskopie verwendbaren Lösungsmitteln nur schwer löst, wurden die NMR-Spektren dreier Derivate, des 1,3,5,7-Tetrabenzoyloxy-s-hydrindacens (28), des 1,3,5,7-Tetraacetoxy-s-hydrindacens (29) und des 1,3,5,7-Tetramethoxy-s-hydrindacens (13) aufgenommen.



Das NMR-Spektrum des 1,3,5,7-Tetrabenzoyloxy-s-hydrindacens (28) in Deuteriochloroform zeigt vier Signalgruppen im Verhältnis 22:4:2:2 (Abb.9) :

1. Eine Signalgruppe zwischen 7,3 und 8,3 ppm mit der Intensität 22, die durch die 22 aromatischen Protonen hervorgerufen wird.
2. Ein doppeltes Dublett mit der Intensität 4 bei 6,53 ppm mit den Kopplungskonstanten $J = 4$ Hz und $J = 7$ Hz, das durch Kopplung der äquivalenten Protonen 1, 2, 3 und 4 mit den trans-ständigen Protonen 5 bzw. 6 ($J = 7$ Hz) und den cis-ständigen Protonen 7 bzw. 8 ($J = 4$ Hz) entsteht.
3. Ein Signal, bestehend aus fünf Linien, mit der Intensität 2 bei 3,33 ppm. Dieses Signal kann man sich durch Überlagerung der sechs Linien eines aufgespaltenen Triplets entstanden denken, das durch Kopplung der Protonen 5 und 6 mit den trans-ständigen, äquivalenten Protonen 1 und 2 bzw. 3 und 4 ($J = 7$ Hz) und Aufspaltung des dabei erzeugten Triplets durch Kopplung der Protonen 5 und 6 mit den nicht äquivalenten geminalen Protonen 7 bzw. 8 ($J = 15$ Hz) entsteht.
4. Zwei Triplets mit der Intensität 2 bei 2,47 ppm, die durch Kopplung der Protonen 7 und 8 mit den cis-stän-

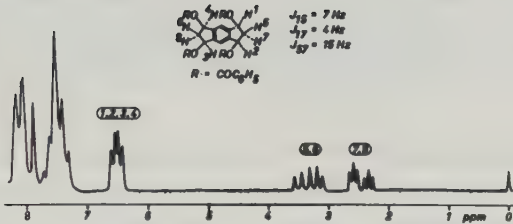


Abb.9: NMR-Spektrum des 1,3,5,7-Tetrabenzoyloxy-s-hydrindacens (28) in Deuteriochloroform

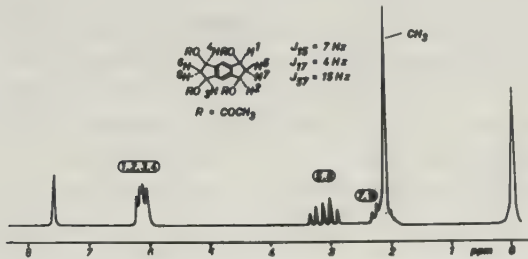


Abb.10: NMR-Spektrum des 1,3,5,7-Tetraacetoxy-s-hydrindacens (29) in Deuteriochloroform

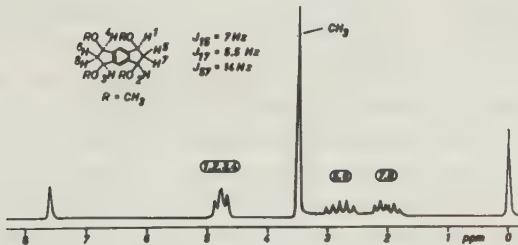


Abb.11: NMR-Spektrum des 1,3,5,7-Tetramethoxy-s-hydrindacens (13) in Deuteriochloroform

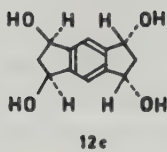
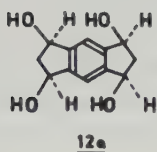
digen, äquivalenten Protonen 1 und 2 bzw. 3 und 4 ($J = 4 \text{ Hz}$) und Aufspaltung des dabei gebildeten Triplets durch Kopplung der Protonen 7 und 8 mit den nicht äquivalenten geminalen Protonen 5 bzw. 6 ($J = 15 \text{ Hz}$) entstehen.

Das NMR-Spektrum des 1,3,5,7-Tetraacetoxy-s-hydrindacens (29) in Deuterochloroform zeigt vier Signalgruppen im Verhältnis 2:4:2:14 (Abb.10), die analog zu deuten sind. Dabei überlagert das Singulett der zwölf Methylprotonen der vier Acetoxy-Gruppen bei 2,13 ppm das aufgespaltene Triplett der Protonen 7 und 8.

Das NMR-Spektrum des 1,3,5,7-Tetramethoxy-s-hydrindacens (13) in Deuterochloroform zeigt fünf Signalgruppen im Verhältnis 2:4:12:2:2 (Abb.11), die sich, abgesehen von dem Singulett für die zwölf Methylprotonen der vier Methoxy-Gruppen bei 3,47 ppm, wie beim 1,3,5,7-Tetrabenzoxyloxy-s-hydrindacen (Abb.9) zuordnen lassen.

Die NMR-Spektren des 1,3,5,7-Tetrabenzoxyloxy-s-hydrindacens (28), des 1,3,5,7-Tetraacetoxy-s-hydrindacens (29) und des 1,3,5,7-Tetramethoxy-s-hydrindacens (13) stimmen in ihrer Struktur vollständig mit den entsprechenden NMR-Spektren des 1,3-Dibenzoxyloxy-indans (26), des 1,3-Diacetoxy-indans (27) und des 1,3-Dimethoxy-indans (19) überein.

Daher kommen von den Strukturen 12a - 12e für das bei der Reduktion von s-Hydrindacen-tetraon-(1,3,5,7) erhaltene 1,3,5,7-Tetrahydroxy-s-hydrindacen nur die cis-syn-cis-Struktur (12a) und die cis-anti-cis-Struktur (12c), bei denen die Hydroxyl-Gruppen, die am gleichen Fünfring stehen, in cis-Stellung zueinander angeordnet sind, in Betracht.



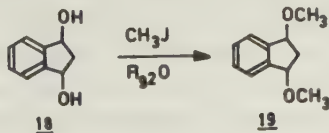
Eine Unterscheidung zwischen diesen beiden Strukturen ist mit Hilfe der Kernmagnetischen Resonanz-Spektroskopie nicht möglich.

Alle Versuche, aus den Mutterlaugen eines der anderen Isomeren (12b, 12d bzw. 12e) zu isolieren, sind erfolglos geblieben.

IV. Darstellung von 1,3,5,7-Tetramethoxy-s-hydrindacen (13)

a) Darstellung von 1,3-Dimethoxy-indan (19)

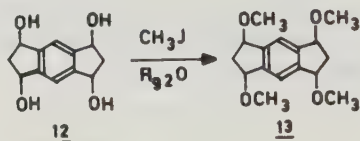
Bei der Methylierung des dargestellten Indandiols-(1,3) (18) mit Methyljodid und Silberoxid in Dimethylformamid entsteht 1,3-Dimethoxy-indan (19) :



Das NMR-Spektrum des 1,3-Dimethoxy-indans (19) in Deuteriochloroform zeigt fünf Signale im Verhältnis 4:2:6:1:1 (Abb.8, S. 17).

b) Darstellung von 1,3,5,7-Tetramethoxy-s-hydrindacen (13)

Bei der Methylierung des dargestellten 1,3,5,7-Tetrahydroxy-s-hydrindacens (12) mit Methyljodid und Silberoxid in Dimethylformamid entsteht 1,3,5,7-Tetramethoxy-s-hydrindacen (13) :

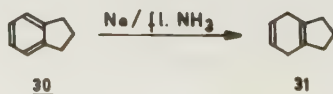


Das NMR-Spektrum des 1,3,5,7-Tetramethoxy-s-hydrindacens in Deuteriochloroform zeigt fünf Signale im Verhältnis 2:4:12:2:2 (Abb.11, S.23)

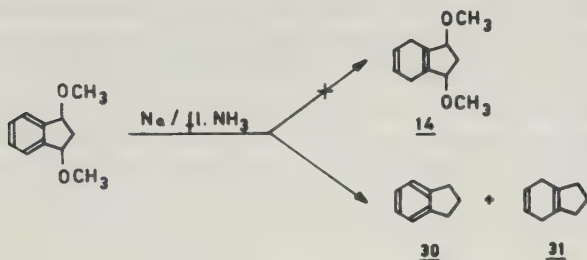
V. BIRCH-Reduktion von 1,3,5,7-Tetramethoxy-s-hydrindacen (13)

a) BIRCH-Reduktion von 1,3-Dimethoxy-indan (19)

Die Überführung aromatischer Verbindungen in Cyclohexa-1,4-Derivate gelingt meist glatt nach A.J. BIRCH durch Reduktion mit Natrium in flüssigem Ammoniak ³⁰⁾. Nach dieser Methode erhielten E. GIOVANNINI und H. WEG-MÜLLER bei der Reduktion von Indan (30) mit Natrium in flüssigem Ammoniak 4,7-Dihydro-indan (31) ³¹⁾.



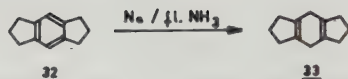
Die Reduktion von Aromaten, die in Benzyl-Stellung Äthergruppen tragen, mit Natrium in flüssigem Ammoniak ist des öfteren vergeblich versucht worden ³⁰⁾. Hierbei tritt stets eine Abspaltung der benzyllischen Äthergruppen ein. Versucht man daher, die Reduktion mit Natrium in flüssigem Ammoniak auf das 1,3-Dimethoxy-indan (19) anzuwenden, so erhält man als Reduktionsprodukt nicht das gewünschte 1,3-Dimethoxy-4,7-dihydro-indan (14), sondern Indan (30), das etwa 1% 4,7-Dihydro-indan (31) enthält, wie aus dem Vergleich der IR-Spektren, der NMR-Spektren und der Gaschromatogramme hervorgeht.



Das Reduktionsmittel spaltet zunächst die beiden Methoxy-Gruppen in der Benzylstellung vollständig ab bevor durch überschüssiges Reduktionsmittel der aromatische Ring angegriffen wird.

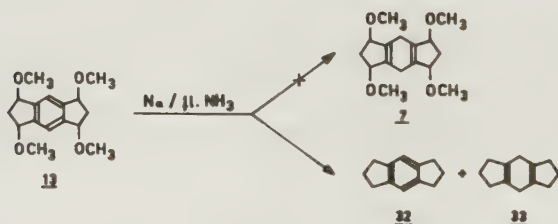
b) BIRCH-Reduktion von 1,3,5,7-Tetramethoxy-s-hydrindacen (13)

In Analogie zur BIRCH-Reduktion des Indans (30), läßt sich nach L. BIRLADEANU, T. HANAFUSA und S. WINSTEIN s-Hydrindacen (32) in 4,8-Dihydro-s-hydrindacen (33) überführen ³²⁾ :



Die Autoren geben für das offenbar nicht rein isolierte Produkt einen Schmelzpunkt von 80°C an. Das gaschromatographisch reine 4,8-Dihydro-s-hydrindacen (33) schmilzt jedoch bei 105°C .

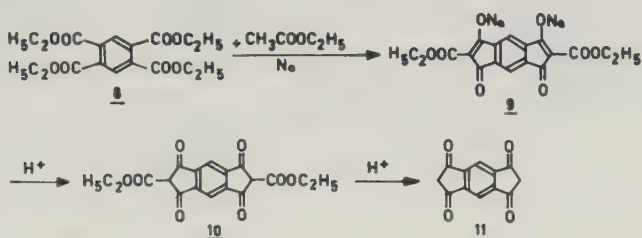
Überträgt man diese Reduktion auf das 1,3,5,7-Tetramethoxy-s-hydrindacen (13), so erhält man auch hier nicht das gewünschte 1,3,5,7-Tetramethoxy-4,8-dihydro-s-hydrindacen (7), sondern auch hier verläuft die Reduktion unter Abspaltung der benzyllischen Äthergruppen und man erhält als Reaktionsprodukte s-Hydrindacen (32) neben etwa 1% 4,8-Dihydro-s-hydrindacen (33), wie aus dem Vergleich der IR-Spektren, der NMR-Spektren und der Gaschromatogramme hervorgeht.



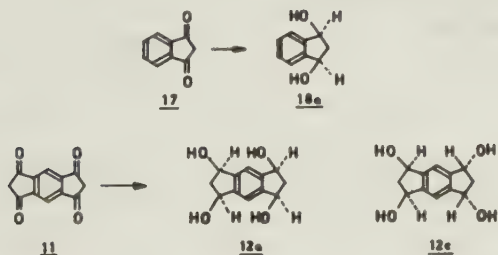
Damit hat sich dieser Weg zum Aufbau von Pentaasteran-Derivaten als Sackgasse erwiesen. Es ist erforderlich, die Ketogruppen im s-Hydrindacen-tetraon-(1,3,5,7) (11) durch solche Reste zu schützen, die eine BIRCH-Reduktion überstehen.

B ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE

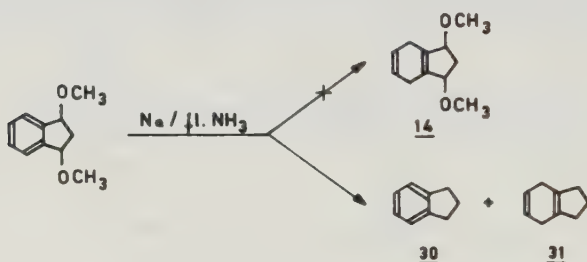
s-Hydrindacen-tetraon-(1,3,5,7) (11) wird durch Kondensation von Pyromellitsäuretetraäthylester mit Essigsäureäthylester in Gegenwart von Natrium und anschließender Verseifung und Decarboxylierung des entstandenen 1,3,5,7-Tetraoxo-s-hydrindacen-2,6-dicarbonsäureäthylesters (10) dargestellt :



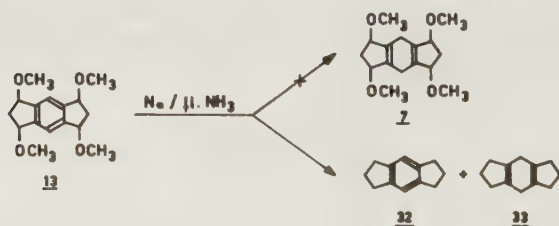
Aus Indandion-(1,3) (17) und aus s-Hydrindacen-tetraon-(1,3,5,7) (11) entstehen durch katalytische Hydrierung und durch Reduktion mit Natriumborhydrid jeweils die gleichen Verbindungen, das cis-1,3-Dihydroxy-indan (18) und das cis-cis-1,3,5,7-Tetrahydroxy-s-hydrindacen (12a bzw. 12c). Die cis-Stellung der Hydroxylgruppen wird durch die NMR-Spektren der Benzoate, der Acetate und der Methyläther bewiesen.



Bei der Reduktion von 1,3-Dimethoxy-indan (19) mit Natrium in flüssigem Ammoniak entsteht nicht das gewünschte 1,3-Dimethoxy-4,7-dihydro-indan (14), sondern die Reduktion verläuft unter Abspaltung der benzyllischen Äthergruppen zu Indan (30) und dem aus diesem durch Weiterreduktion gebildeten 4,7-Dihydro-indan (31) :



Die Reduktion von 1,3,5,7-Tetramethoxy-s-hydrindacen (13) mit Natrium in flüssigem Ammoniak verläuft analog unter Abspaltung der benzyllischen Äthergruppen zu s-Hydrindacen (32) und dem aus diesem durch Weiterreduktion gebildeten 4,8-Dihydro-s-hydrindacen :



C EXPERIMENTELLER TEIL

1.) Vorbemerkungen

Die Schmelzpunkte wurden mit dem KOFLER-Heizmikroskop bestimmt und sind korrigiert.

Die verschiedenen Spektren wurden mit folgenden Geräten aufgenommen :

IR-Spektren : Perkin-Elmer 421 und Infracord IR 137

UV-Spektren : Cary 14

NMR-Spektren: Varian S-60 A. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm gegen Tetramethylsilan als inneren Standard angegeben.

Die analytischen Gaschromatogramme wurden mit dem Perkin-Elmer Gerät F 6/ 4 HF mit Stickstoff als Trägergas und Flammenionisationsdetektor aufgenommen.

Bedingungen : Golay-Säule 1 G 3 (50 m Stahl, innerer Durchmesser 0,25 mm, Polypropylenglykol)
a) 140°C
b) 160°C

Für die präparativen Trennungen diente ein WILKENS-Auto=prep A 700 Gerät : Wasserstoff 190 ml/Min., Leitfähigkeitsdetektor.

Bedingungen : 6 m Aluminiumsäule, innerer Durchmesser 9,50 mm - 30% Carbowax 20M auf Chromo=sorb P, 60 - 80 mesh
a) 140°C
b) 205°C

2.) Indandion-(1,3) (17) nach V. KAUFMANN 7)

Zu einer Mischung aus 10 g Phthalsäurediäthylester und 2 g Natrium in Drahtform werden bei Wasserbadtemperatur allmählich 7-10 g Essigsäureäthylester (Überschuss) unter gutem Rühren hinzugefügt. Es entsteht eine feste

gelbe Masse, die nach dem Erkalten mit Äther ausgewaschen wird. Das zurückbleibende gelbe Natriumsalz des 1,3-Dioxo-indan-2-carbonsäureäthylesters (16) wird in möglichst wenig siedendem Wasser gelöst. Diese Lösung läßt man auf 70 - 75°C abkühlen und gibt dann verdünnte Schwefelsäure zu. Unter lebhafter CO₂-Entwicklung erfolgt eine sofortige Zersetzung und Indandion-(1,3) scheidet sich in fast quantitativer Ausbeute rein aus. Nach dem Umkristallisieren aus Ligroin und Sublimation im Hochvakuum bei 90°C erhält man 6,1g (92%) reines Indandion-(1,3) in farblosen Nadeln, die bei 129 - 130°C unter Zersetzung schmelzen. (Lit.⁷⁾ : 129 - 131°C)

IR-Banden in KBr : 2954,2912,1742,1706,1583,1356,1350,
1254,773 cm⁻¹

UV : Maxima und Extinktionen s.S. 33

3.) s-Hydrindacen-tetraon-(1,3,5,7) (11)

a) Pyromellitsäuretetraäthylester (8) ¹⁸⁾

In die siedende Lösung von 125g Pyromellitsäure in 1l Äthanol wird unter Rühren Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Dann wird die Hauptmenge des überschüssigen Alkohols abdestilliert, der Rückstand mit der fünffachen Menge Wasser versetzt und mit festem Natriumcarbonat neutralisiert. Der ausgefallene Ester wird abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Nach dem Umkristallisieren aus Äthanol erhält man 125g (70%) reinen Pyromellitsäuretetraäthylester vom Schmp. 54°C (Lit.¹⁸⁾ : 53°C).

b) Di-Natriumsalz des 1,3,5,7-Tetraoxo-s-hydrindacen-2,6-dicarbonsäureäthylesters (9) ¹⁸⁾

50g Pyromellitsäuretetraäthylester (8) werden mit 12,5g

UV-Absorptionsmaxima und Extinktionen von Indandion-(1,3)
($c = 2,55 \cdot 10^{-5}$ Mol/l) in :

Methanol		0,1n methanolische NaOH		0,1n methanolische HCl	
$\lambda_{\max}$ (m μ)	ϵ	$\lambda_{\max}$ (m μ)	ϵ	$\lambda_{\max}$ (m μ)	ϵ
215 (s)	24300	243 (s)	22400	224	31200
219	27800	250	32500	242	15900
224 (s)	24200	259	30400	282	10200
243 (s)	18400	285	880	288	10400
250	24300	300	960	300 (s)	590
259	21200	308	915	345	255
285	900	312	900		
300	860	317 (s)	680		
323	350	323	630		
420	860	420	2400		
440 (s)	785	436 (s)	2200		
452 (s)	735	450 (s)	1920		
466 (s)	550	465 (s)	1470		
480 (s)	430	478 (s)	1100		
496 (s)	285	496 (s)	610		
514 (s)	230	512 (s)	410		

(s) = Schulter

Natrium in Drahtform versetzt. Zu dieser Mischung werden bei Wasserbadtemperatur unter gutem Rühren 10g Essigsäureäthylester (Überschuss) im Verlaufe von 2 Stunden zugegeben. Sobald alles Natrium in Lösung gegangen ist, wird das dunkle, schmierige Reaktionsprodukt noch lauwarm mit Äther durchgerührt, mehrmals abdekantiert und diese

Behandlung wiederholt, bis das Reaktionsprodukt vollständig in ein ziegelrotes Pulver übergegangen ist. Zur Reinigung wird es mit Äther und Äthanol gewaschen. Man erhält so 51g (91%) des Di-Natriumsalzes (9).

IR-Banden in KBr : 2981,2934,1687,1684,1637,1579,1463,
1422,1383,1268,1220,1169,1144,1084,
1017,927,873,735 cm^{-1}

c) 1,3,5,7-Tetraoxo-s-hydrindacen-2,6-dicarbonsäure=
äthylesters (10)

(O. NEILAND und M. VAVERE ²³⁾ und I. DAVIES ²¹⁾ haben in ihren Beschreibungen zur Darstellung dieser Verbindung (10) und des s-Hydrindacen-tetraons-(1,3,5,7) (11) keine genaue Arbeitsvorschrift angegeben. Nach den dort veröffentlichten allgemeinen Bedingungen ist die Darstellung von (10) und (11) nicht möglich).

Eine Lösung von 5,0 g des Dinatriumsalzes (9) in 500 ml kaltem Wasser läßt man über eine Säule aus 40 g saurem Kationenaustauscher (Lewatit) fließen. Die aus dem Austauscher austretende saure rote wässrige Lösung wird durch Gefriertrocknung eingedampft. Man erhält so 3,5 g (76,7%) reinen 1,3,5,7-Tetraoxo-s-hydrindacen-2,6-dicarbonsäureäthylester (10) als orangerotes Pulver.

IR-Banden in KBr : 2981,2934,1721,1646,1581,1476,1444,
1426,1381,1265,1225,1099,1017,925,
792 cm^{-1}

d) s-Hydrindacen-tetraon-(1,3,5,7) (11)

5,0 g 1,3,5,7-Tetraoxo-s-hydrindacen-2,6-dicarbonsäure=äthylester (10) werden in 100 ml Eisessig 15 Minuten auf

80 - 90°C erwärmt. Dabei findet Verseifung des Esters zur Dicarbonsäure und Decarboxylierung zu 11 statt. Beim Abkühlen der Eisessig-Lösung fällt das Tetraketon in silberfarbenen Kristallen aus. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig und Sublimation im Hochvakuum bei 270°C erhält man 1,0 g (34%) reines s-Hydrindacen-tetraon (11), das sich bei 305°C unter Dunkelfärbung zersetzt.

$C_{12}H_6O_4$ (214,17) ber.: C 67.29 H 2.82
gef.: C 67.16 H 2.87

IR-Banden in KBr : 2963,2925,1753,1721,1712,1360,1346,
1220,874,732 cm^{-1}

UV-Maxima und Extinktionen ($c = 2,1 \cdot 10^{-5}$ Mol/l) in :

Methanol		0,1n methanolischer NaOH		0,1n methanolischer HCl	
λ_{max} (m μ)	ϵ	λ_{max} (m μ)	ϵ	λ_{max} (m μ)	ϵ
222 (s)	19000	257	42100	229	17400
230	25700	268	35000	254	19500
235	26200	278	33000	301	980
262	19000	324	1500	314 (s)	880
282 (s)	14500	339	1520	329 (s)	600
291	16700	356	1210	370	500
327 (s)	1550	482 (s)	980		
344	2070	500 (s)	1190		
357	2160	515	1330		
444	740	531	1420		
		549	1360		
		570	1160		
		590 (s)	900		
		612 (s)	550		
		640 (s)	285		

(s) = Schulter

Bestimmung der pK-Werte von s-Hydrindacen-tetraon (11) :

- a) 5,8 mg ($2,71 \cdot 10^{-5}$ Mol) von 11 werden in 10 ml Methanol/Wasser (1:1) gelöst und mit 0,1n methanolisch-wässriger KOH (50% Wasser) titriert : $pK_1 = 4,1$
 $pK_2 = 8,2$
- b) 5,2 mg ($2,43 \cdot 10^{-5}$ Mol) von 11 werden in 6 ml Methanol/Wasser (1:1) gelöst, mit 1 ml 0,1n methanolisch-wässriger KOH (50% Wasser) versetzt und mit 0,1n wässriger Salzsäure zurücktitriert : $pK_1 = 4,1$
 $pK_2 = 8,2$

Zu diesen potentiometrischen Titrationsen von 11 ist zu bemerken, daß die beiden Äquivalenzpunkte nicht genau nach Zugabe äquivalenter Mengen methanolischer KOH erreicht werden. Dies ist wahrscheinlich auf Grund der geringen Löslichkeit von s-Hydrindacen-tetraon-(1,3,5,7) in Methanol/Wasser (1:1) zu erklären.

4.) cis-Indandiol-(1,3) (18a)

a) Katalytische Hydrierung von Indandion-(1,3) (17)

Eine Lösung von 1,0 g ($0,007$ Mol) Indandion-(1,3) (17) in 50 ml Methanol wird zu einer vorhydrierten Mischung aus 75 mg Platindioxid und 50 ml Methanol gegeben und bei Zimmertemperatur und unter Normaldruck hydriert, bis nach etwa 6 Stunden 410 ccm ($0,018$ Mol) Wasserstoff aufgenommen worden sind. Die zunächst rote methanolische Lösung entfärbt sich während der Hydrierung. Nach Beendigung der Hydrierung wird die farblose Lösung vom Katalysator abfiltriert und eingedampft. Die zurückbleibende zähe Lösung kristallisiert bei Zugabe von Äther. Nach dem Umkristallisieren aus Aceton und Sublimation im Hochvakuum

bei 180°C erhält man 540 mg (53%) reines Indandiol-(1,3), das bei 192°C schmilzt.

$C_9H_{10}O_2$	(150,17)	ber.: C 71.98	H 6.71
		gef.: C 71.75	H 6.57

IR-Banden in CCl_4 : 3626,3600 cm^{-1}

IR-Banden in KBr : 3049,3032,2969,2922,2877,1470,1427,
1322,1291,1214,1166,1105,1068,1036,
945,766,743 cm^{-1}

b) Reduktion mit Natriumborhydrid

Zu einer Lösung von 1,0 g Indandion-(1,3) (17) in Methanol wird eine Lösung von 2 g Natriumborhydrid (Überschuss) in Methanol tropfenweise zugegeben. Die Lösung färbt sich zunächst rot. Man rührt einige Stunden bis sich die Lösung entfärbt hat. Dann wird der Natriumborhydrid-Überschuss durch Zugabe 2-normaler Salzsäure zerstört. Es wird noch etwas Wasser zugesetzt, das Methanol abdestilliert und die zurückbleibende wässrige Lösung mit Butanol extrahiert. Nach dem Abdampfen des Butanols und Umkristallisieren der zurückbleibenden Kristalle aus Aceton erhält man 720 mg (71%) reines cis-Indandiol-(1,3) (18a) vom Schmp. 192°C.

Der Schmelzpunkt, der Mischschmelzpunkt, das IR-Spektrum und die NMR-Spektren des 1,3-Dibenzoyloxy-indans (26), des 1,3-Diacetoxy-indans (27) und des 1,3-Dimethoxy-indans (19) zeigen, daß das auf diesem Wege gewonnene Indandiol-(1,3) mit dem durch katalytische Reduktion von Indandion-(1,3) entstandenen Indandiol-(1,3) identisch ist.

5.) cis-1,3-Dibenzoyloxy-indan (26)

Zu einer Lösung von 100 mg Indandiol-(1,3) (18) in 1 ml Pyridin wird in der Kälte ein Überschuss Benzoylchlorid tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Danach gießt man die Reaktionsmischung in Eiswasser und säuert mit konzentrierter Salzsäure vorsichtig an. Man extrahiert mehrmals mit Benzol, wäscht die vereinigten benzolischen Phasen mehrmals mit Sodalösung, danach mit Wasser und trocknet über Natriumsulfat. Nach dem Abdampfen des Benzols, Umkristallisieren aus Benzol/Cyclohexan und Sublimation im Hochvakuum bei 120°C erhält man 165 mg (67%) reines 1,3-Dibenzoyloxy-indan (26) vom Schmp. 129°C.

$C_{23}H_{18}O_4$ (358,37)

ber.: C 77.08 H 5.06

gef.: C 76.74 H 5.11

IR-Banden in KBr : 3088,3066,3030,2976,2962,1717,1599,
1450,1339,1317,1274,1262,1108,1067,
1026,975,766,708 cm^{-1}

1H -NMR-Signale in CCl_4 :

Eine Signalgruppe zwischen 7,3 und 8,1 ppm (14)

zwei d 6,40 ppm (2) J = 4 Hz und 7 Hz

zwei t 3,23 ppm (1) J = 7 Hz und 15 Hz

zwei t 2,34 ppm (1) J = 4 Hz und 15 Hz

6.) cis-1,3-Diacetoxy-indan (27)

100 mg Indandiol-(1,3) (18) werden in 5 ml Acetanhydrid nach Zugabe einiger Tropfen Pyridin über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Danach wird die Lösung in Eiswasser gegossen, durch Zugabe 10%iger Salzsäure vorsichtig angesäuert und mehrmals mit Benzol extrahiert.

Die vereinigten benzolischen Phasen werden zunächst mit Sodalösung und danach mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Benzols, Umkristallisieren der zurückbleibenden farblosen Kristalle aus Benzol/Cyclohexan und Sublimation im Hochvakuum bei 80°C erhält man 92 mg (59%) reines cis-1,3-Diacetoxy-indan (27) vom Schmp. 89°C.

$C_{13}H_{14}O_4$ (234,24) ber.: C 66.65 H 6.02
gef.: C 66.45 H 6.08

IR-Banden in KBr : 2978,1721,1365,1234,1207,1043,1011,
939,771 cm^{-1}

1H -NMR-Signale in CCl_4 :

s 7,38 ppm (4)
zwei d 6,03 ppm (2) J = 4 Hz und 7 Hz
zwei t 2,97 ppm (1) J = 7 Hz und 15 Hz
s 2,03 ppm (7)

7.) cis-cis-1,3,5,7-Tetrahydroxy-s-hydrindacen (12)

a) Katalytische Hydrierung von s-Hydrindacen-tetraon-(1,3,5,7) (11)

Eine Suspension aus 1,0 g (0,005 Mol) s-Hydrindacen-tetraon-(1,3,5,7) (11) in 50 ml Methanol wird zu einer vorhydrierten Mischung aus 100 mg Platindioxid in 50 ml Methanol gegeben und bei Zimmertemperatur und unter Normaldruck hydriert, wobei das Tetraketon im Verlaufe der Reaktion in Lösung geht. Die zunächst rote methanolische Lösung entfärbt sich während der Hydrierung. Nach etwa 8 Stunden und einer Wasserstoffaufnahme von 590 ccm (0,026 Mol) ist die Hydrierung beendet. Die

Lösung wird vom Katalysator abfiltriert und eingedampft. Die zurückbleibende zähe Lösung kristallisiert bei Zugabe von Aceton. Nach Sublimation der farblosen Kristalle im Hochvakuum bei 210°C erhält man 610 mg (58,7%) reines 1,3,5,7-Tetrahydroxy-s-hydrindacen (12), das sich bei 270°C unter Dunkelfärbung zersetzt.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$	(222,23)	ber.: C 64.85	H 6.35
		gef.: C 65.08	H 6.28

IR-Banden in KBr : 3440, 3300, 3170, 2980, 2930, 2880, 1552, 1330, 1150, 1030, 943, 880, 752 cm^{-1}

Die IR-Banden konnten in CCl_4 wegen zu geringer Löslichkeit nicht gemessen werden.

b) Reduktion mit Natriumborhydrid

Zu einer Suspension von 1,0 g s-Hydrindacen-tetraon (11) in Methanol wird eine Lösung von 4,0 g Natriumborhydrid in Methanol tropfenweise zugegeben. Die Lösung färbt sich zunächst violett. Man rührt einige Stunden bis sich die Lösung entfärbt hat, zerstört dann den Natriumborhydrid-Überschuss durch Zugabe von 2-normaler Salzsäure, setzt noch etwas Wasser zu, destilliert das Methanol ab und extrahiert die zurückbleibende wässrige Lösung mehrmals mit Butanol. Nach dem Abdampfen des Butanols und Sublimation der zurückbleibenden Kristalle im Hochvakuum bei 210°C erhält man 230 mg (22,1%) reines 1,3,5,7-Tetrahydroxy-s-hydrindacen (12), das sich bei 270°C unter Dunkelfärbung zersetzt.

Der Schmelzpunkt, der Mischschmelzpunkt, das IR-Spektrum und die NMR-Spektren des 1,3,5,7-Tetraacetoxy-s-hydrindacens (28), des 1,3,5,7-Tetraacetoxy-s-hydrindacens

und des 1,3,5,7-Tetramethoxy-s-hydrindacens (13) zeigen, daß das auf diesem Wege dargestellte 1,3,5,7-Tetrahydroxy-s-hydrindacen mit dem durch katalytische Hydrierung von s-Hydrindacen-tetraon-(1,3,5,7) (11) entstandenen 1,3,5,7-Tetrahydroxy-s-hydrindacen identisch ist.

8.) cis-cis-1,3,5,7-Tetrabenzoyloxy-s-hydrindacen (28)

Zu einer Lösung von 100 mg 1,3,5,7-Tetrahydroxy-s-hydrindacen (12) in 1 ml Pyridin wird in der Kälte ein Überschuss Benzoylchlorid tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Danach gießt man die Reaktionsmischung in Eiswasser, säuert mit konzentrierter Salzsäure vorsichtig an und extrahiert mehrmals mit Benzol. Die vereinigten benzolischen Phasen werden zunächst mit Sodalösung und dann mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Benzols kristallisiert das Tetrabenzoat nach Zugabe von Äther aus. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol/Cyclohexan erhält man 170 mg (58%) reines 1,3,5,7-Tetrabenzoyloxy-s-hydrindacen (28), das bei 240°C schmilzt.

$C_{40}H_{30}O_8$	(638,64)	ber.:	C 75.22	H 4.74
		gef.:	C 75.19	H 4.88

IR-Banden in KBr : 3058, 2917, 2913, 1711, 1449, 1314, 1268,
1108, 1025, 709 cm^{-1}

1H -NMR-Signale in $CDCl_3$:

Eine Signalgruppe zwischen 7,3 und 8,3 ppm (22)
zwei d 6,53 ppm (4) J = 4 Hz und 7 Hz
zwei t 3,33 ppm (2) J = 7 Hz und 15 Hz
zwei t 2,47 ppm (2) J = 4 Hz und 15 Hz

9.) cis-cis-1,3,5,7-Tetraacetoxy-s-hydrindacen (29)

Eine Lösung von 100 mg 1,3,5,7-Tetrahydroxy-s-hydrindacen (12) in 5 ml Acetanhydrid wird mit einigen Tropfen Pyridin versetzt und die Reaktionsmischung über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Danach wird die Lösung in Eiswasser gegossen, vorsichtig durch Zugabe 10%iger Salzsäure angesäuert und mehrmals mit Benzol extrahiert. Die vereinigten benzolischen Phasen werden zunächst mit Sodalösung und danach mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Benzols, Umkristallisieren der erhaltenen farblosen Kristalle aus Benzol/Cyclohexan und Sublimation im Hochvakuum bei 180°C erhält man 110 mg (70%) reines 1,3,5,7-Tetraacetoxy-s-hydrindacen (29), das bei 223°C schmilzt.

$C_{20}H_{22}O_8$	(390,38)	ber.:	C 61.53	H 5.68
		gef.:	C 61.39	H 5.80

IR-Banden in KBr : 3034, 2979, 2946, 1730, 1371, 1232, 1036,
958 cm^{-1}

1H -NMR-Signale in $CDCl_3$:

ein s	7,59 ppm (2)	
zwei d	6,13 ppm (4)	$J = 4 \text{ Hz und } 7 \text{ Hz}$
zwei t	3,10 ppm (2)	$J = 7 \text{ Hz und } 15 \text{ Hz}$
ein s	2,13 ppm (14)	

10.) cis-1,3-Dimethoxy-indan (19)

1,5 g (0,01 Mol) Indandiol-(1,3) (18) werden in 20 ml Dimethylformamid bei Zimmertemperatur mit 7,52 g (0,06 Mol) Methyljodid (dreifacher Überschuss) versetzt. Im Verlaufe von 15 Minuten werden unter starkem Rühren 3,48 g (0,015 Mol) frisches Silberoxid ³³⁾ (1,5-facher Überschuss)

eingetragen. Anschließend rührt man noch einige Zeit, verschließt dann das Gefäß und schüttelt 24 Stunden auf der Schüttelmaschine. Danach wird der gebildete weiße Niederschlag abfiltriert und mit Dimethylformamid und Äther ausgewaschen. Die vereinigten Filtrate werden mit einer Lösung von 2 g Kaliumcyanid in 200 ml Wasser versetzt und fünfmal mit je 50 ml Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherauszüge werden viermal mit je 50 ml Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers, Chromatographie des erhaltenen Rohproduktes an Kieselgel mit Benzol-Essigester-Gemischen und Sublimation der so gewonnenen farblosen Kristalle im Hochvakuum bei 70°C erhält man 1,05 g (68%) reines 1,3-Dimethoxy-indan (19), das bei 76°C schmilzt.

$C_{11}H_{14}O_2$	(178,22)	ber.: C 74.13	H 7.92
		gef.: C 74.14	H 7.83

IR-Banden in KBr : 3076,3042,2988,2933,2825,1466,1447,
1436,1356,1191,1101,1077,1001,960,
747,630 cm^{-1}

1H -NMR-Signale in $CDCl_3$:

ein s	7,54 ppm (4)	
zwei d	4,78 ppm (2)	J = 5,5 Hz und 7,0 Hz
ein s	3,47 ppm (6)	
zwei t	2,78 ppm (1)	J = 7,0 Hz und 14 Hz
zwei t	1,93 ppm (1)	J = 5,5 Hz und 14 Hz

11.) cis-cis-1,3,5,7-Tetramethoxy-s-hydrindacen (13)

2,22 g (0,01 Mol) 1,3,5,7-Tetrahydroxy-s-hydrindacen (12) werden in 20 ml Dimethylformamid bei Zimmertemperatur mit 17 g (0,12 Mol) Methyliodid (dreifacher Überschuss)

versetzt. Im Verlaufe von 15 Minuten werden unter starkem Rühren 7,0 g (0,03 Mol, 1,5-facher Überschuss) frisches Silberoxid ³³⁾ eingetragen. Anschließend rührt man noch einige Zeit, verschließt dann das Gefäß und schüttelt 24 Stunden auf der Schüttelmaschine. Danach wird der gebildete weiße Niederschlag abfiltriert und mit Dimethylformamid und Äther ausgewaschen. Die vereinigten Filtrate werden mit einer Lösung von 3 g Kaliumcyanid in 220 ml Wasser versetzt und fünfmal mit je 50 ml Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherauszüge werden viermal mit je 50 ml Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers, Chromatographie des erhaltenen Rohproduktes an Kieselgel mit Benzol-Essigester-Gemischen und Sublimation der so gewonnenen Kristalle im Hochvakuum bei 150°C erhält man 950 mg (34%) reines 1,3,5,7-Tetramethoxy-s-hydrindacen (13), das bei 201°C schmilzt.

C ₁₆ H ₂₂ O ₄ (278,34)	ber.:	C 69.04	H 7.97
	gef.:	C 68.87	H 7.82

IR-Banden in KBr : 2992, 2965, 2930, 2903, 2824, 1460, 1441, 1355, 1321, 1243, 1198, 1189, 1155, 1101, 1008, 959, 890 cm⁻¹

¹H-NMR-Signale in CDCl₃ :

ein s	7,59 ppm (2)	
zwei d	4,77 ppm (4)	J = 5,5 Hz und 7,0 Hz
ein s	3,47 ppm (12)	
zwei t	2,79 ppm (2)	J = 7,0 Hz und 14 Hz
zwei t	2,01 ppm (2)	J = 5,5 Hz und 14 Hz

12.) 4,7-Dihydro-indan (31)

Zu einer Lösung von 9,2 g (0,4 Mol) Natrium in 400 ml trockenem flüssigen Ammoniak gibt man bei -70°C unter gutem Rühren eine Mischung aus 11,8 g (0,1 Mol) Indan (30) und 19,2 g (0,6 Mol) absolutiertem Methanol rasch zu.

Nach einigen Stunden hat sich die zunächst tiefblaue Lösung entfärbt. Man läßt den Ammoniak verdampfen, versetzt den Rückstand mit Eiswasser und schüttelt fünfmal mit je 50 ml Äther aus. Die vereinigten Ätherauszüge werden mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die nach dem Abdampfen des Äthers zurückbleibende Flüssigkeit wird im Vakuum destilliert (Sp. $70^{\circ}\text{C}/12$ Torr). Man erhält 10 g (85%) eines Kohlenwasserstoffgemisches als farblose Flüssigkeit, das noch etwa 12% nicht umgesetztes Indan (30) enthält, wie aus dem NMR-Spektrum und dem analytischen Gaschromatogramm zu ersehen ist:

Retentionszeiten (Bedingung a, s.S. 31) :

4,7-Dihydro-indan (31) 4,8 Minuten

Indan (30) 5,0 Minuten

Die Abtrennung des gewünschten 4,7-Dihydro-indans (31) vom nicht umgesetzten Indan (30) erfolgt durch präparative Gaschromatographie nach Bedingung a (s.S. 31) :

Retentionszeiten :

4,7-Dihydro-indan (31) 20 Minuten

Indan (30) 25 Minuten

Man erhält so reines 4,7-Dihydro-indan (31) als farblose Flüssigkeit vom Sp. 181°C (Lit.³¹): $60^{\circ}\text{C}/10$ Torr) und $n_{\text{D}}^{20} = 1,5071$ (Lit.³¹): 1,5071)

IR-Banden (Film) : 3024, 2947, 2918, 2875, 2840, 2815, 1441, 1428, 1034, 950, 914, 658 cm^{-1}

¹H-NMR-Signale in CCl₄ :

s 5,66 ppm (2)
s 2,57 ppm (4)
t 2,23 ppm (4) J = 6 Hz
m 1,78 ppm (2)

13.) BIRCH-Reduktion von 1,3-Dimethoxy-indan (19)

Zu einer Lösung von 0,65 g (0,028 Mol) Natrium in 100 ml trockenem flüssigen Ammoniak gibt man bei -70°C unter starkem Rühren eine Mischung aus 1,25 g (0,007 Mol) 1,3-Dimethoxy-indan (19), 1,3 g (0,042 Mol) absolutiertem Methanol und 10 ml trockenem Äther rasch zu und rührt bis sich nach etwa 2 Stunden die zunächst blaue Lösung entfärbt hat. Dann läßt man den Ammoniak verdampfen, versetzt den Rückstand mit Eiswasser und schüttelt fünfmal mit je 50 ml Äther aus, wäscht die vereinigten Ätherauszüge mit verdünnter Salzsäure und Wasser und trocknet über Natriumsulfat. Nach dem Abdampfen des Äthers und Destillation im Hochvakuum erhält man 700 mg einer farblosen Flüssigkeit, bei der es sich jedoch nicht um das gewünschte 1,3-Dimethoxy-4,7-dihydro-indan (14) handelt, sondern um Indan (30) neben etwa 1% 4,7-Dihydro-indan (31), wie aus einem Vergleich der IR-Spektren, der NMR-Spektren und der analytischen Gaschromatogramme hervorgeht:

Retentionszeiten (Bedingung a, s.S. 31) :

Substanz I 4,8 Minuten (= 4,7-Dihydro-indan)
Substanz II 5,0 Minuten (= Indan)

14.) s-Hydrindacen (32)

Darstellung nach R.T. ARNOLD und R.A. BARNES ³⁴⁾

15.) 4,8-Dihydro-s-hydrindacen (33)

Zu einer Lösung von 0,92 g (0,04 Mol) Natrium in 100 ml trockenem flüssigen Ammoniak gibt man bei -70°C unter starkem Rühren eine Mischung aus 1,48 g (0,01 Mol) s-Hydrindacen (32), 1,92 g (0,06 Mol) absolutiertem Methanol und 10 ml trockenem Äther rasch zu und rührt bis sich die zunächst blaue Lösung entfärbt hat. Dann läßt man den Ammoniak verdampfen, versetzt den Rückstand mit Eiswasser und schüttelt fünfmal mit je 50 ml Äther aus. Die vereinigten Ätherauszüge werden mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers bleiben 1,3 g (87%) eines festen Kohlenwasserstoffgemisches zurück, das noch zu etwa zwei Dritteln aus nicht umgesetztem s-Hydrindacen besteht, wie aus dem NMR-Spektrum und dem analytischen Gaschromatogramm in Dioxan zu ersehen ist :

Retentionszeiten (Bedingung b, s.S. 31) :

Dioxan	4,3 Minuten
4,8-Dihydro-s-hydrindacen (33)	13,9 Minuten
s-Hydrindacen (32)	16,9 Minuten

Die Abtrennung des gewünschten 4,8-Dihydro-s-hydrindacen (33) vom nicht umgesetzten s-Hydrindacen (32) erfolgt durch präparative Gaschromatographie in Dioxan nach der Bedingung b (s.S. 31) :

Retentionszeiten :

Dioxan	3 Minuten
4,8-Dihydro-s-hydrindacen (33)	16,0 Minuten
s-Hydrindacen (32)	23,5 Minuten

Man erhält so reines 4,8-Dihydro-s-hydrindacen (33) in farblosen Kristallen, die bei 105°C (Lit.³²⁾: 80°C) schmelzen.

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}$	(160,25)	ber.: C 89.94	H 10.06
		gef.: C 89.50	H 9.91

IR-Banden in KBr : 2945,2914,2885,2839,2807,1467,1438,
1410,1332,1294,1188,1049 cm^{-1}

Das ^1H -NMR-Spektrum des 4,8-Dihydro-s-hydrindacens zeigt keine Signale im aromatischen und olefinischen Bereich. Es zeigt ein Singulett bei 2,49 ppm mit der Intensität 4 für die vier Protonen in 4,8-Stellung. Die restlichen 12 Protonen bilden Signale zwischen 1,7 und 2,4 ppm.

16.) BIRCH-Reduktion von 1,3,5,7-Tetramethoxy-s-hydrin-
dacen (13)

Zu einer Lösung von 184 mg (0,008 Mol) Natrium in 100 ml trockenem flüssigen Ammoniak gibt man bei -70°C unter starkem Rühren eine Mischung aus 550 mg (0,002 Mol) 1,3,5,7-Tetramethoxy-s-hydrindacen (13), 385 mg (0,012 Mol) absolutiertem Methanol und 5 ml trockenem Äther rasch zu und rührt, bis sich die zunächst blaue Lösung entfärbt hat. Dann läßt man den Ammoniak verdampfen, versetzt den Rückstand mit Eiswasser und schüttelt fünfmal mit je 50 ml Äther aus. Die vereinigten Ätherauszüge werden mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers erhält man 255 mg eines schwach gelb gefärbten Produktes, bei dem es sich jedoch nicht um das gewünschte 1,3,5,7-Tetramethoxy-4,8-dihydro-s-hydrindacen (7) handelt, sondern um s-Hydrindacen (32) neben etwa 1 % 4,8-Dihydro-s-hydrindacen (33), wie aus einem Vergleich der IR-Spektren, der NMR-Spektren und der analytischen Gaschromatogramme zu ersehen ist :

Retentionszeiten (Bedingung b, s.S. 31, in Dioxan) :

Dioxan	4,3 Minuten	
Substanz 1	13,9 Minuten	(4,8-Dihydro-s-hydrindacen)
Substanz 2	16,9 Minuten	(s-Hydrindacen)

D LITERATURVERZEICHNIS

- 1.) H. MUSSO „Über die räumliche Anordnung der Atome in organischen Verbindungen“
in Festschrift zur Eröffnung der Ruhr-Universität Bochum
Verlag F. Kamp, Bochum 1965, S. 317
- 2.) H. MUSSO, K. NAUMANN Angew. Chem. 78, 116 (1966)
- 3.) U. BIETHAN, U.v. GIZYCKI, H. MUSSO Tetrahedron letters 1965, 1477
- 4.) W. WISLICENUS Chem. Ber. 20, 593 (1887)
- 5.) W. WISLICENUS Liebigs Ann. 246, 347 (1888)
- 6.) W. WISLICENUS, A. KÖTZLE Liebigs Ann. 252, 72 (1889)
- 7.) V. KAUFMANN Chem. Ber. 30, 385 (1897)
- 8.) G. PONZIO, A. PICHETTO Gazz. chim. Ital. 53, 20 (1923)
- 9.) W.H. HUNTER, R.E. JACKMANN J. Am. Chem. Soc. 55, 2568 (1933)
- 10.) W.O. TEETERS, R.L. SHRINER J. Am. Chem. Soc. 55, 3027 (1933)
- 11.) S. GABRIEL, A. NEUMANN Chem. Ber. 26, 951 (1893)
- 12.) J. SUSZKO, L. WOJCINSKI Chem. Ber. 69, 2452 (1936)
- 13.) P. RUGGLI, CH. ZICKENDRAHT Helv. Chim. Acta 28, 1377, (1945)
- 14.) H.D. BECKER, G.A. RUSSEL J. Org. Chem. 28, 1896 (1963)
- 15.) J. SCHMIDT Chem. Ber. 33, 543 (1900)
- 16.) L. WOLF Liebigs Ann. 399, 274 (1913)
- 17.) H. LINDEMANN, A. PABST Liebigs Ann. 462, 24 (1928)

- 18.) F. EPHRAIM Chem. Ber. 34, 2779 (1901)
- 19.) J. BRAUN, G. LEMKE Chem. Ber. 57, 681 (1924)
- 20.) R. SEKA, H. SEDLATSCHKE, H. PREISSEKER
Monatshefte 57, 86 (1931)
- 21.) I. DAVIES Diss. Abstracts XXIII, 4531 (1963)
- 22.) G. HOHMANN Diplomarbeit Marburg 1965
- 23.) O. NEILAND, M. VAVERE Zurnal chimii obscej 33,
1044 (1963)
- 24.) B. EISTERT, W. REISS Chem. Ber. 87, 92 (1954)
- 25.) B. EISTERT, W. REISS Chem. Ber. 87, 108 (1954)
- 26.) B. EISTERT, F. GEISS Tetrahedron 7, 1 (1959)
- 27.) A. MANGINI, R. PASSERINI Gazz. chim. Ital. 85,
840 (1955)
- 28.) O. NEILAND, G. WANAG „Cyclische B-Diketone“
Verlag : Akademie der Wissenschaften der
Lettischen SSR, Riga 1961
- 29.) E. GUDRINIETZE, G. WANAG, A. STRAKOW, O. NEILAND
Zurnal chimii obscej 29, 1893 (1959)
- 30.) A.J. BIRCH, H. SMITH Quart. Rev. 12, 33 (1958)
- 31.) E. GIOVANNINI, H. WEGMÜLLER Helv. Chim. Acta 41,
933 (1958)
- 32.) L. BIRLADEANU, T. HANAFUSA, S. WINSTEIN
J. Am. Chem. Soc. 88, 2315 (1966)
- 33.) B. HELFERICH, W. KLEIN Liebigs Ann. 450, 219
(1926)
- 34.) R.T. ARNOLD, R.A. BARNES J. Am. Chem. Soc. 66,
960 (1944)

Lebenslauf

Am 9. März 1939 wurde ich als Sohn des Finanzangestellten Hugo Hohmann und seiner Ehefrau Frieda, geb. Paul, in Berlin geboren.

1944 verzogen wir nach Bernburg/Saale. Dort besuchte ich von 1945 bis 1953 die Grundschule und von 1953 bis 1957 die Oberschule. 1957 legte ich die Reifeprüfung ab.

Im September 1957 verzogen wir nach West-Berlin.

Von Oktober 1957 bis März 1958 nahm ich an einem Sonderkursus für SBZ-Abiturienten an der Martin-Luther-Schule in Marburg teil. Dort erwarb ich am 21. März 1958 die Zulassung zum Hochschulstudium.

Wegen der geringen Zahl der Arbeitsplätze im Chemischen Institut begann ich im Mai 1958 an der Philipps-Universität Marburg mit dem Studium der Naturwissenschaften, wechselte aber im Wintersemester 1958/59 zum Chemiestudium über, legte im Oktober 1961 das Vordiplom und im November 1963 die mündliche Diplomprüfung ab und begann im November 1963 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Musso mit der Diplomarbeit in organischer Chemie über das Thema „s-Hydrindacen-tetraon-(1,3,5,7) und seine Reduktionsprodukte“, nach deren Annahme mir am 22. Juli 1965 der akademische Grad Diplom-Chemiker verliehen wurde.

Im Juli 1965 begann ich im Chemischen Institut der Universität Marburg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Musso mit der vorliegenden Dissertation „Versuche zur Darstellung von 1,3,5,7-Tetramethoxy-4,8-dihydro-s-hydrindacen“.



